

DS 08 Physique-Chimie

COPIE A

Cette partie est constituée d'un exercice comportant des parties indépendantes les unes des autres. Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Toute réponse sera, en tout état de cause, justifiée.

Exercice 1 : ça a carburé pas mal à l'AGRO 2022 !

Les carburants obtenus à partir d'une source renouvelable sont qualifiés de biosourcés. Les synthèses présentées ici s'appuient sur l'usage de l'isobutène, nommé **A** (figure 1). L'isobutène peut notamment être produit par fermentation de la biomasse ou grâce à des bactéries génétiquement modifiées. La température d'ébullition de l'isobutène est $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la pression standard. Il peut intervenir dans l'obtention de deux carburants : le 2-éthoxy-2-méthylpropane aussi nommé éther de tert-butyle et d'éthyle (ETBE, **B**) et le 2,2,4-triméthylpentane **C**, un alcane ramifié.

Les éthers carburants, par exemple l'éther **B**, ou certains hydrocarbures synthétiques, par exemple l'alcane **C**, peuvent représenter une alternative intéressante aux essences traditionnelles, car ils possèdent d'excellentes qualités, en particulier un très bon indice d'octane (indice qui mesure la résistance à l'auto-allumage). La synthèse des molécules **B** et **C** fait appel aux réactions d'hydratation et de dimérisation des alcènes en catalyse acide.

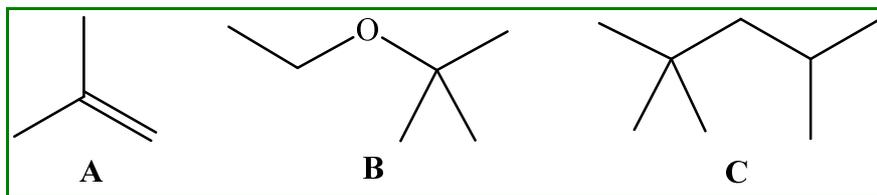


Figure 1 : molécules étudiées

A. Hydratation de l'isobutène A

1. Donner le nom en nomenclature officielle de l'isobutène **A**.
2. Écrire l'équation de la réaction d'hydratation de l'isobutène **A** en précisant la structure du produit **D** formé (aussi appelé TBA). Rappeler les conditions opératoires typiques.
3. Indiquer le type de sélectivité illustré par cet exemple et nommer la règle associée.
4. Donner le mécanisme de la réaction modélisant cette transformation.
5. Indiquer le type de contrôle de cette réaction. Sachant que la première étape est cinétiquement déterminante, justifier très précisément la sélectivité observée en donnant une allure commentée du profil réactionnel énergie potentielle \mathcal{E}_p en fonction des coordonnées réactionnelles CR associé au début du mécanisme décrit précédemment.

B. Formation de l'ETBE B

L'éthanol **E** et l'isobutène **A** sont chauffés modérément en présence d'un catalyseur acide pour conduire à l'ETBE **B**. Le catalyseur employé pour cette transformation est une résine qui se comporte comme un acide fort mais dont la fonctionnalité ne fait pas l'objet de l'étude.

6. Expliquer la formation de **B**.

C. Formation du 2,2,4-triméthylpentane C

Le 2,2,4-triméthylpentane C peut être obtenu par dimérisation de l'isobutène A (figure 2).

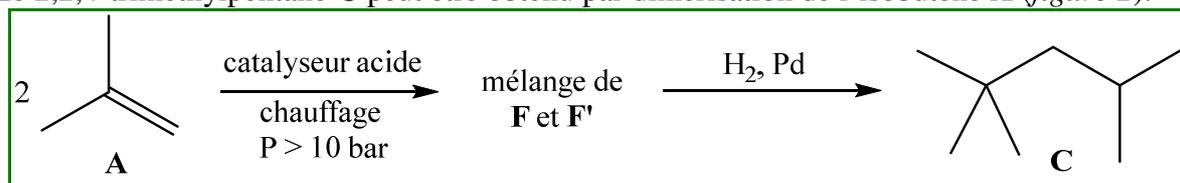


Figure 2 : obtention du 2,2,4-triméthylpentane C

Le chauffage de A en milieu acide conduit tout d'abord à un mélange de deux isomères F et F'. Ce mélange est analysé par plusieurs méthodes complémentaires :

- la spectroscopie infrarouge montre l'absence de fonctions oxygénées et la présence de liaison C=C ;
- la spectrométrie de masse montre que les deux composés F et F' ont pour formule brute C₈H₁₆.

Les données des spectres RMN du proton de F et de F' sont compilées dans les tableaux suivants. Elles sont dans la suite utilisées pour déterminer la structure de F puis confirmer celle de F'. La connaissance de ces structures permettra ainsi de proposer un mécanisme expliquant leurs formations respectives.

Nom du massif	δ (ppm)	Population	Structure fine
(α)	1,09	9 H	singulet
(β)	\approx 1,7	6 H	singulet déformé
(γ)	5,17	1 H	singulet

Tableau 1 : spectre RMN du proton de l'isomère F

	Nom du massif	δ (ppm)	Population	Structure fine
	(α)	0,92	9 H	singulet
	(β)	1,77	3 H	singulet
	(γ)	1,93	2 H	singulet
	(δ)	\approx 4,7	2 H	singulet déformé

Tableau 2 : structure et spectre RMN du proton de l'isomère F'

Encadré 1 : données de RMN du proton

Déplacement chimique δ typique (en ppm) d'un proton dans un hydrocarbure C_nH_m suivant la nature de l'atome de carbone auquel il est lié :

- si l'atome de carbone est tétraédrique : $\delta < 2,5$ ppm ;
- si l'atome de carbone est trigonal plan mais non aromatique : $4,5 < \delta < 5,5$ ppm ;
- si l'atome de carbone est dans un système aromatique : $7 < \delta < 9$ ppm.

7. Par un raisonnement construit à partir des données de l'encadré 1 et des informations du tableau 1, déterminer la structure du produit F, puis attribuer sur sa formule semi-développée les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN.

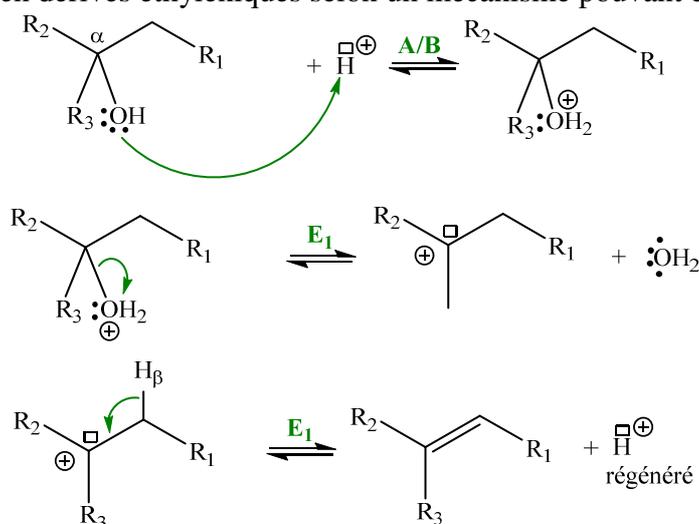
8. Proposer un mécanisme pour justifier la formation du produit **F** sachant que la première étape consiste en la protonation de l'isobutène **A**. On pourra s'aider de l'*encadré 2*.

9. À partir des données de l'*encadré 1* et des informations du *tableau 2*, montrer, en attribuant sur la formule semi-développée du produit **F'** les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN, que la structure proposée est correcte.

10. Nommer la relation d'isomérisie qui existe entre **F** et **F'**.

Encadré 2 : déshydratation des alcools

Placés en milieu acide fort (H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc.) et à chaud, les alcools possédant un atome d'hydrogène en position β par rapport au groupe hydroxyle, peuvent subir une déshydratation et sont transformés en dérivés éthyléniques selon un mécanisme pouvant être celui d'une E_1 :



D. Synthèse alternative du mélange **F, **F'**, précurseur du carburant **C****

Le mélange **F**, **F'** peut être obtenu plus commodément d'un point de vue expérimental tout en obtenant les mêmes proportions en **F** et **F'**. Cette seconde voie de synthèse est réalisée en chauffant le 2-méthylpropan-2-ol en milieu acide selon le protocole décrit dans l'*encadré 3*. La réaction modélisant la transformation a pour équation :



*Encadré 3 : préparation de **F** et **F'** à partir d'un alcool*

Un mélange contenant du 2-méthylpropan-2-ol (15,0 mL, 157 mmol) et de l'acide sulfurique aqueux ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 32 mL) est porté pendant une durée de 30 minutes à reflux. À l'issue de cette opération, le système n'évolue plus. Après refroidissement du mélange, 50 mL d'eau et 20 mL de diéthyléther (ou éthoxyéthane, $T_{\text{éb}} = 34 \text{ }^\circ\text{C}$) sont ajoutés au brut réactionnel qui se présente sous la forme de deux phases liquides. La phase supérieure organique est successivement isolée, lavée abondamment à l'eau, puis par une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$, HCO_3^- est un ampholyte associé aux pK_A 6,2 et 10,3), de concentration de l'ordre de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette étape de lavage doit être renouvelée tant que le contrôle du pH indique la présence d'acidité dans le milieu.

Finalement, la phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$) puis purifiée par distillation avec collecteur de fractions. La récupération des liquides se fait dans une gamme de température comprise entre $98 \text{ }^\circ\text{C}$ et $106 \text{ }^\circ\text{C}$. Une masse de 3,4 g de liquide est ainsi collectée.

- 11.** Donner un schéma légendé du montage ayant permis de réaliser la transformation à reflux de solvant.
- 12.** Nommer la pièce de verrerie qui permet d'effectuer l'extraction, les lavages et la collecte de la phase intéressante. Justifier le choix de l'éthoxyéthane.
- 13.** Indiquer le rôle du lavage à la solution d'hydrogencarbonate de sodium. Préciser le problème de sécurité susceptible d'apparaître lors du lavage. Quelle(s) précaution(s) faut-il prendre ?
- 14.** Le texte indique « À l'issue de cette opération, le système n'évolue plus. ». Proposer une méthode expérimentale simple (autre que la spectroscopie IR et la spectrométrie de masse) employée couramment pour vérifier quels produits sont présents dans le mélange. On ne demande pas ici de décrire sa mise en œuvre.
- 15.** Calculer le rendement de cette synthèse de $\{\mathbf{F} + \mathbf{F}'\}$ sachant que $M(\mathbf{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 16.** Une analyse du mélange montre que \mathbf{F}' est quatre fois plus abondant que \mathbf{F} . Sachant que le chauffage favorise un contrôle thermodynamique de cette réaction, proposer une explication.

Fin du sujet A.

COPIE B

Cette partie est constituée d'un exercice comportant des parties indépendantes les unes des autres. Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Toute réponse sera, en tout état de cause, justifiée.

Exercice 2 : *pour le dernier DS, je mise tout sur ce dernier exo et je dis tapis !*

L'OSCILLATEUR DE RELAXATION « STICK-SLIP » : UN MODELE SIMPLE EN GEOPHYSIQUE

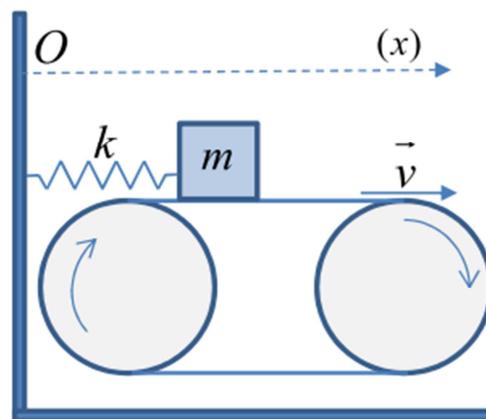
Le coulisement entre deux plaques lithosphériques (faille transformante) peut être modélisé en première approximation par le dispositif suivant :

un objet considéré comme ponctuel, de masse m , est posé sur un tapis roulant entraîné à une vitesse \vec{v} constante (par rapport au sol, considéré comme « fixe »).

Cet objet, qui est choisi comme « système », est également relié à un point fixe par l'intermédiaire d'un ressort de raideur k .

La position de l'objet est repérée par son abscisse x (axe horizontal).

À l'instant $t=0$, le ressort n'est pas tendu (il n'exerce aucune force sur ses extrémités), et l'abscisse de la masse est notée x_0 (c'est la longueur à vide du ressort).



On constate que tant que l'intensité $\|\vec{T}\|$ de la force de traction \vec{T} exercée par le ressort ne dépasse pas une valeur T_{\max} , l'objet reste « collé », c'est-à-dire fixe par rapport au tapis.

1. Quelle est dans cette phase la vitesse de l'objet par rapport au référentiel lié au sol ?
2. Exprimer alors, dans ce référentiel, la loi horaire $x(t)$ durant cette phase.
3. Écrire une relation simple entre la force de frottement \vec{F} exercée par le tapis sur l'objet et la force \vec{T} exercée par le ressort. En déduire la norme $F(t)$ de la force exercée par le tapis sur l'objet.

Dès que $\|\vec{T}\|$ atteint la valeur T_{\max} , l'objet « se décolle » et on considère qu'il glisse sans frottement sur le tapis : F s'annule, et l'objet n'est plus soumis qu'à l'action du ressort.

4. À quel instant t_1 , (à exprimer en fonction de T_{\max} , k et v) l'objet décolle-t-il du tapis ?
5. Déterminer l'équation différentielle à laquelle obéit $x(t)$ dans la phase qui suit ?
6. Vérifier que :

$$x(t) = x_0 + A \cdot \sin[\omega_0 \cdot (t - t_1) + \alpha] \text{ avec } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

est solution de cette équation. A et α sont des constantes déterminées à la question 7.

7. En utilisant les informations (position et vitesse) du système à l'instant t_1 , montrer que $\tan \alpha = \omega_0 \cdot t_1$ et que $A = v \sqrt{t_1^2 + \frac{1}{\omega_0^2}}$.

Pour la détermination de A , on pourra exprimer $\cos \alpha$ et $\sin \alpha$ en fonction de A , v , t_1 et ω_0 et utiliser la relation $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$

8. Lorsque la valeur de la vitesse de la masse par rapport au tapis s'annule à nouveau, la force de frottement \vec{F} réapparaît.

À quel instant t_2 cela se produit-il ? Exprimer t_2 en fonction de t_1 , α et ω_0 .

Vérifier qu'à cet instant, la longueur du ressort est $x(t_2) = x_0 - A \cdot \sin \alpha$.

9. La masse est alors de nouveau entraînée par le tapis à vitesse de valeur constante v . À quel instant t_3 décolle-t-elle à nouveau ?

Représenter graphiquement l'allure du mouvement périodique de la masse $x(t)$. Exprimer sa période T en fonction de A , α et ω_0 et v .

10. Dans le modèle stick-slip, que modélise :

- le dispositif { tapis+rouleaux } ;
- l'objet de masse m ;
- l'objet vertical auquel est accroché le ressort ;

Quelle propriété de la plaque lithosphérique le ressort modélise-t-il ?

Fin du sujet B.

Sujet tiré du concours commun 2022 (ces 16 questions représentent environ un tiers de l'épreuve totale qui dure 3h donc il faut être efficace!). Des questions très proches du cours, quasiment aucune surprise, du très classique en somme. Bien lire l'énoncé et l'ordre des questions est important. Noter la récurrence de la compétence **CON...**

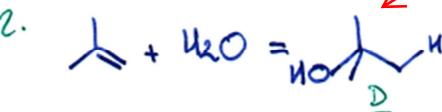
Exercice

CON, REA



on peut même se passer du 2, il n'y a pas d'ambiguïté de position

CON, APP, COM



une équation de réaction, ce n'est ni un mécanisme ni un schéma réactionnels

Hydratation = addition d'eau sur C=C et formation d'un alcool.
Règle de Markovnikov pour la régiosélectivité.

Conditions: catalyseur acide fort (ex: APTS), température ambiante (ou Δ léger), solvant non nucléophile.
car l'eau est un EI trop modeste

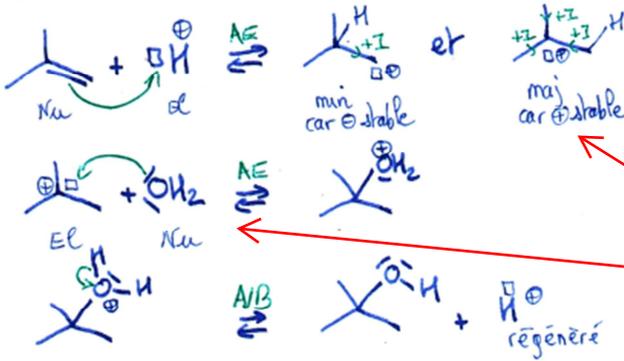
CON, APP

3. C'est un cas de régiosélectivité. On utilise la règle de Markovnikov.

l'eau ne peut être le seul solvant car l'isobutène est apolaire aprotique, il faut un cosolvant en plus

CON, REA, COM

4. Mécanisme:



moins de blabla, plus d'efficacité et de rigueur (sens et point de départ des flèches) dans l'écriture des mécanismes

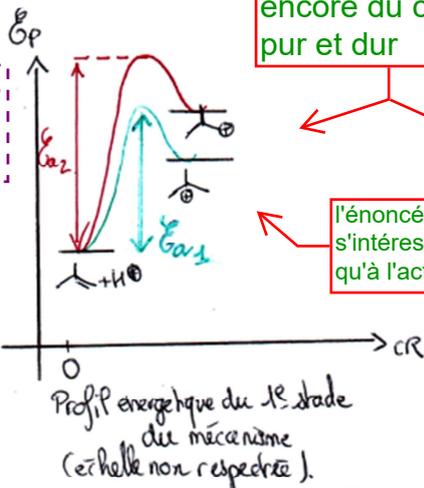
l'énoncé demande de nommer la règle, rien de plus ici

là on applique la règle

APP

aucun centre stéréogène, ni dans le substrat, ni dans le produit cible: il ne peut s'agir de stéréosélectivité. Et puis la suite de cette question est explicite.

CON, REA, COM



encore du cours pur et dur

l'énoncé ne s'intéresse qu'à l'acte 1

Ce 1er stade est endothermique. Les complexes activés sont tardifs et donc stabilisés/déstabilisés par les mêmes effets électroniques que ceux stabilisant (dés) les carbocations concurrents.

j'ai vu plusieurs fois des erreurs dans la formule de l'eau. Oui oui, vous avez bien lu!

ne pas confondre CA et IR **CON**

$$\Rightarrow E_{a1} < E_{a2}$$

$$k_1 > k_2$$

Comme cet acte est cinétiquement déterminant, il impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction complexe.

Le produit issu du carbocation le plus stable se formera plus rapidement que l'autre. La réaction étant sous contrôle cinétique, ce produit sera majoritaire.

le but de la question est d'expliquer la régiosélectivité

APP

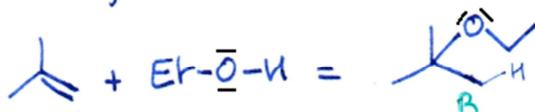
CON, COM

6. L'eau est remplacée par l'éthanol qui peut lui aussi se comporter en nucléophile lors du stade 2 de l'addition électrophile.

si deux formules de Lewis proches, propriétés chimiques similaires

Il va se produire une étherification de A dans ce milieu acide:

encore du cours

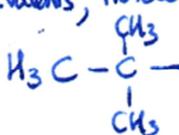


annoncer que le cat acide permet de déprotoner décrédibilise complètement TOUTE la copie

la régiosélectivité s'explique de nouveau par la règle de Markovnikov.

CON, ANA, REA

7. (α) 9H → 3 méthyles équivalents, non couplés (s. singulet), blindés donc éloignés de C=C. ⇒ groupe tert-butyle



plein d'aides sont dispos en plus du spectre: formule de F' et celle de C, formule brute de F, infrarouge **APP**

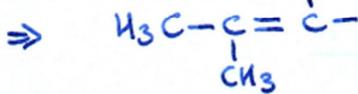
(5) $\delta = 5,17 \text{ ppm} \Rightarrow$ H éthylénique.
 1H \Rightarrow liaison double trisubstituée $R_2-C=C-R_3$
 singulet: ce H est isolé car non couplé.

en RMN ^1H , les signaux sont dus à des atomes H et non à des atomes C. Attention au voc (notamment au terme "voisin"). Ne pas confondre signal (massif) et atomes responsables d'eux.

recouper toutes les infos du spectre RMN: intégration, déplacement chimique et couplages [APP, VAL]

(6) $6\text{H} = 3 \times 2$ ou 2×3 . L'absence de couplage (singulet) fait plutôt penser à 2 méthyles équivalents, proches de $C=C$ car plus déblindés que les H du groupe (α).

bien que liés au même C, ces deux Me ne sont pas tout à fait équivalents car de part et d'autre de $C=C$. D'où l'élargissement du signal β.



Avec le groupe tert-butyle, $C=C$ et 2 méthyles, on obtient 8 atomes de carbone conformément à la formule brute (ce qui confirme que (6) n'est pas dû à $3 \times \text{CH}_2$).

s'autocontrôler aussi svp que possible [VAL]

On propose CC(C)(C)C=C qui est cohérente avec 3 singulets.

annoncée dans l'énoncé, un point cadeau [APP]

[APP, ANA, REA, COM]



seuls A et le cat sont présents cf. fig. 2 [APP]

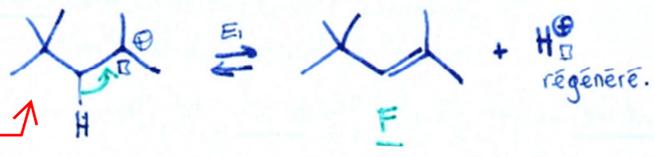
Il faut rajouter 4 atomes C. L'isobutène en possède 4 et est un nucléophile.

la seule question qui s'écarte un peu des sentiers battus du cours



Pour obtenir F, il faut éliminer H^+ et former une double liaison $C=C$. Cela correspond à la dernière étape du mécanisme E_1 de l'encadré 2:

s'aider du produit final quand on ne sait plus commencer avancer dans un mécanisme [APP]



acte en concurrence avec l'addition sur une troisième molécule A

commencer par F' peut vous aider à étudier le spectre de F. Ou pensez à revenir en arrière une fois Q9 traitée!

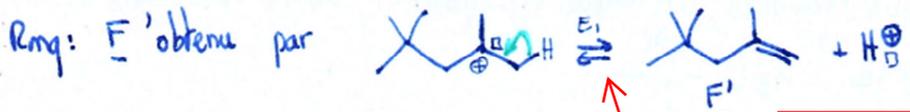
[CON, ANA, REA, VAL]

2 H "équivalents", non couplés, éthyléniques donc déblindés \rightarrow signal (δ)

2 H méthyléniques (liés à C_3), sans voisin, déblindés par $C=C \rightarrow$ signal (γ)

3 H équivalents, sans voisin, déblindés par $C=C \rightarrow$ signal (β)
 9H équivalents, non couplés, blindés \rightarrow signal (α)

La structure proposée permet de rendre compte du spectre et de la formule brute C_8H_{16} .



vous apprendrez en 2e année que ce cas de régiosélectivité peut être étudié avec la règle de Saytzev

mêmes formules brutes, mêmes squelettes, mêmes "groupes fonctionnels"

CON

10. F et F' sont deux isomères de position

11. Voir manuel de ser ne du petit chimiste. Ne pas oublier le support éleveur. Attention au sens de circulation

CON, REA, COM

de l'eau dans le réfrigérant à eau.

Pas besoin d'ampoule de couleur isobare ici (méthode "one pot" cf. encadré 3).

sécurité

des questions de TP hyper classiques

12. On utilise une ampoule à décanter.

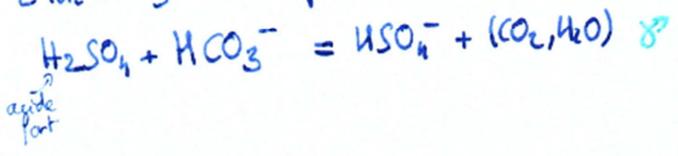
CON, ANA, COM

Il faut deux phases non miscibles donc choisir un solvant qui ne soit pas à la fois polaire et protique comme l'est l'eau. et certes polaire (moyennement) mais il n'est pas protique (pas protogène) d'où son choix. De plus, Teb(Et2O) est faible, on pourra facilement s'en débarrasser (ici lors de la distillation fractionnée).

qui ne se ressemble pas ne s'assemble pas

13. Lors des lavages, il faut éliminer de la phase organique contenant la cible (F+F') l'acide résiduel. L'ion HCO3- étant amphiprotique, il peut réagir avec l'acide sulfurique:

CON, APP, REA, COM



les ions obtenus seront plus solubles dans l'eau (solvant très ionisant et très dipolaire) que dans la phase organique.

apolaires aprotiques donc hydrophobes

Cette réaction produisant du dioxyde de carbone, il faut dégager très régulièrement afin de limiter les risques de surpression dans l'ampoule.

CON, APP, COM

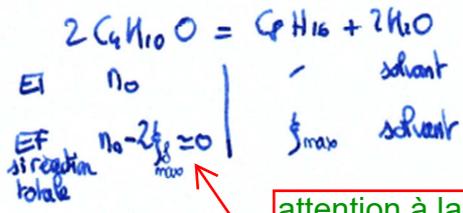
14. Si l'on dispose de témoins on peut suivre l'avancement de la réaction par chromatographie sur couche mince (et suivre la dispersion de la tache correspondant à l'alcool substrat)

CON, APP, REA, COM

Rendement $r = \frac{m_{\text{obtenue}}(C_6H_{16})}{m_{\text{max}}(C_6H_{16})}$

cf. énoncé APP

D'après le tableau d'avancement, la quantité maximale de produit qu'on pourrait obtenir est $n_{\text{max}} = \xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$



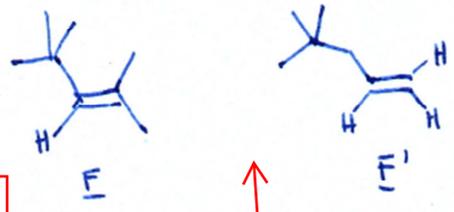
attention à la stoechiométrie APP

Ainsi, $r = \frac{m_{\text{obt}}(C_6H_{16})}{\frac{n_0}{2} M(C_6H_{16})}$

AN: $r \approx \frac{2 \times 3,4 \text{ g}}{0,117 \text{ mol} \times 112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0,39$ soit 39% environ.

CON, APP, ANA, VAL, COM

16. Dans des conditions de contrôle thermodynamique, le produit thermodynamique (i.e. le plus stable) est majoritaire.



à dessiner côte à côte pour les comparer plus facilement

à cause de 'Bu, pour une fois, les effets stériques l'emportent sur les effets inductifs

Dans F, le groupe tert-butyle, très volumineux, est proche de H et de méthyle alors que dans F' le groupe C5H11 est proche de 2 H. C=C est moins encombrée stériquement dans F' que dans F, F' est plus stable et majoritaire.

Exercice

APP, COM

1. dans cette phase, la vitesse de l'objet par rapport au sol est la même que celle du tapis, à savoir \vec{v}

une première difficulté, imaginez vous immobile sur un tapis roulant et quelqu'un en dehors du tapis qui vous regarde, êtes vous immobile par rapport à cette personne ?

CON, REA

2. dans le système cartésien $\frac{dx}{dt} = v$; soit $x(t) = vt + x_0$

une primitive de base, ne pas oublier la constante d'intégration

3. considérons le système { objet } dans le ref choisi lié au sol et supposé galiléen le TCI s'écrit $\sum \vec{F} = m \vec{a}$.

étapes indispensables en mécanique, le système, le référentiel, les forces

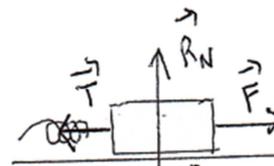
avec $\vec{a} = \vec{0}$ puisque $\vec{v} = \text{cte}$.

Le bdf est :

- \vec{P} : poids
- \vec{T} : force de rappel élastique
- $\vec{R} = \vec{R}_N + \vec{F}$
- ↑ réaction du support.

l'énoncé note F la composante tangentielle de la réaction du support

$$\vec{T} + \vec{P} + \vec{F} + \vec{R}_N = \vec{0} \quad \text{①}$$



à nouveau une lecture attentive est

donc $\vec{T} + \vec{F} = \vec{0}$; soit $\vec{F} = -\vec{T}$ ou $\vec{T} = -k(l - l_0) \vec{u}_x = -k(x - x_0) \vec{u}_x$

Ainsi $\|\vec{F}\| = F(t) = \|\vec{T}\| = k|x - x_0|$

soit $F(t) = k|x(t) - x_0|$

avec $x(t) = vt + x_0$

$$F(t) = kxvt$$

penser à décomposer l'étude selon l'axe du mouvement et perpendiculairement à cet axe

4. L'objet décolle si $T = T_{\max}$; ce se produit à t_1 tel que :

$$F(t_1) = kxvt_1 = T_{\max}$$

d'où $t_1 = \frac{T_{\max}}{kxv}$

on utilise les données et le tour est joué, sans difficulté particulière

on pourrait s'amuser à vérifier l'homogénéité de cette formule

APP, REA, COM

5. dans la phase suivante ; l'objet n'est plus soumis à \vec{F} ;

on arrive ici à du classique, il suffit de se laisser porter par le texte, si les questions précédentes n'ont pas été traitées, bien redéfinir système, ref... le correcteur mettra les points précédemment attribués

le TCI projeté selon Ox donne $m \frac{d^2x}{dt^2} \vec{u}_x = -k(x - x_0) \vec{u}_x$

